

은 담지한 흑연을 부극 활물질로 이용한 Lithium ion 2차전지의 충방전 특성

논문
11-9-9

Charge/Discharge Characteristics of Lithium Ion Secondary Battery Using Ag-deposited Graphite as Anode Active Material

김 상필*, 조 정수*, 박 정후*, 윤 문수**
(Sang-Pil Kim, Jeong-Soo Cho, Jeong-Hu Park, Moon-Soo Yoon)

Abstract

Ag-deposited graphite powder was prepared by a chemical reduction method of metal particles onto graphite powder. X-ray diffraction observation of Ag-deposited graphite powder revealed that silver existed in a metallic state, but not in an oxidized one. From SEM measurement, ultrafine silver particles were highly dispersed on the surface of graphite particles. Cylindrical lithium ion secondary battery was manufactured using Ag-deposited graphite anodes and LiCoO₂ cathodes. The cycleability of lithium ion secondary battery using Ag-deposited graphite anodes was superior to that of original graphite powder. The improved cycleability may be due to both the reduction of electric resistance between electrodes and the highly durable Ag-graphite anode.

Key Words(중요용어) : Cathode(정극), Anode(부극), Active material(활물질), De/intercalation(탈리/흡장), Ag-deposited graphite(은담지 흑연), Current collector(집전체), Stage phase(상조성), Irreversible capacity(비가역용량)

1. 서 론

리튬 금속 부극을 사용하는 리튬 2차전지는 1980년대에 연구, 개발이 시작 되었지만 안전성에 치명적인 결함이 발견되어 현재까지도 상품화되지 못하고 있다. 1991년 Sony사에 의하여 첫 상품화된 Li ion 2차전지는 정극 활물질로 리튬전이 금속산화물(LiMeO₂)을, 부극 활물질로 탄소재를 사용하며, 리튬 금속 부극 대신에 Li ion의 반복적인 흡장·탈리가 가능한 탄소재를 사용하여 안전성 및 수명 성능이 크게 향상 되었다. 현재 Li ion 2차전지는 일본의 Sony, ATB, Matsushita, Sanyo, Moli Energy,

Japan Storage Battery등에서 생산중이며, New Sunshine Project의 일환으로 LiBES(Lithium Battery Energy Storage) 프로젝트로 11개 기관이 참여하여 1993년부터 향후 10년간 140억엔을 투자하여 장수명 및 고에너지 밀도형의 상온형 리튬 2차전지를 부하평준화용(load leveling) 및 전기자동차용으로 개발중이다. 1991년에 미국의 3대 자동차 제조업체인 G.M., Ford, Chrysler에서 USABC(United State Advanced Battery Consortium)를 결성하여 전기자동차용 고성능 리튬 2차전지를 개발하고 있다.^[1] 그외 유럽에서는 독일, 프랑스 및 덴마크 3국이 JOULE Program으로 전기자동차용 Li ion 2차전지를 개발하고 있으며, VARTA, SAFT, Divionics사가 참여중이다. 국내에서는 G7 사업의 일환으로 1992년부터 한국전기연구소 및 서통에서 전기자동차용 대용량 Li ion 2차전지를 개발하고 있다. 최근 정부에서는 전지, 반도체, 디스플레이를 정보통신 산업의 3대 핵심부품으로 선정하여, 통산부

* : 부산대학교 전기공학과
(부산광역시 금정구 산30번지, FAX:051-513-0212)
E-mail : sbcibt@chollian.dacom.co.kr
** : 한국전기연구소
1998년 6월 22일 접수, 1998년 8월 3일 심사완료

주관하에 차세대 소형전지 기술개발을 중기거점사업으로 지정하여 1997년부터 2001년까지 총 820억원의 예산을 들여 니켈수소 전지, 리튬폴리마 전지, Li ion 2차전지의 기술 개발 과제를 완료하기로 하였다.

본 논문은 새로운 화학적 환원방법(Chemical reduction method)에 의하여 은 담지 흑연 분말을 제작하여, 은 담지에 의한 전기전도도 증대로 충방전 사이클 경과에 따른 부극에서의 전기적 접촉 열화를 억제하여 Li ion의 흡장·탈리 반응을 향상시켜 Li ion 2차전지의 수명 성능 향상을 도모하였다. XRD 및 SEM을 통하여 은 담지 흑연 분말의 구조 및 형상을 분석 하였으며, Ag-MPCF/Li 전지를 제작하여 Li ion 2차전지용 부극으로써의 각종 충방전 특성을 평가하였다. 또한 은 담지한 흑연 분말을 부극 활물질로, 리튬코발트산화물(LiCoO₂)을 정극 활물질로 사용하여 원통형 Li ion 2차전지를 제작하여 각종 충방전 특성을 평가 하였으며, 은 담지 함량에 따른 Li ion 2차전지의 수명 성능을 평가하였다.

2. 실험

2. 1. 은 담지 흑연 분말의 제조

본 실험에 사용된 흑연 활물질은 MPCF (Mesophase Pitch based Carbon Fiber, PETOCA Co., 3000℃ 열처리)이며, 은 담지 흑연 분말의 제조 방법은 그림 1과 같다. 먼저 정류수가 담긴 유리 비이커내에 질산은(AgNO₃, Aldrich) 및 MPCF 분말을 넣어 혼합하였다. 이때 AgNO₃에서 은이온(Ag⁺) 중량과 흑연 분말의 중량비가 5/95, 10/90, 15/85 되도록 조절한 후, 이들 각각을 교반기에 의해 교반하면서 용액중에 균일하게 분산되도록 하였다. 이어서 환원제인 NaBH₄ 수용액을 적하시키면서 은 이온(Ag⁺)을 환원시켜, 흑연 분말 표면에 매우 미세한 은 입자가 담지 되도록 하였다. 은 입자가 담지된 흑연 분말을 여과지에 의해 1차 분리한 후, 증류수로 세척하고, 재차 여과지로 분리한다. 분리된 은 담지된 흑연 분말(이후 Ag-MPCF라 칭함)을 150℃에서 3일간 진공건조한 후에, 메쉬로 거른 후 은 담지된 흑연 분말의 제작을 완료 하였다.^{2~5)}

2. 2. 은 담지 흑연 분말의 구조 및 형상 분석

은 담지 흑연 분말의 결정구조는 X-선 회절분석기(Rigaku, Cu target, Ni filter 30kV -20mA)를 사용하여 분석 하였으며, 주사범위(2θ)는 10°에서 80°이고, 주사속도는 2°/min이다. 또한 은 담지된 흑연

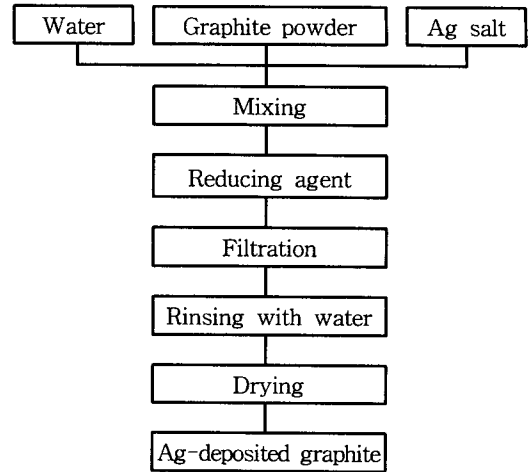


그림 1. 화학적 환원방법에 의한 은 담지된 흑연 분말의 제조 공정도

Fig. 1. Scheme of preparation of Ag-deposited graphite powder by a chemical reduction method

분말의 표면상태는 SEM(RJ Lee Group, PSEM-75, 15KV-2.5mA)을 이용하여 관측하였다.

2. 3. 전극 제조

정극 제조는 정극활물질인 LiCoO₂(FMC) 85wt%, 도전체인 Lonza KS-6 12wt% 및 N-methylpyrrolidone(NMP, Merck Co.) 용매에 녹인 3wt%의 polyvinilidene fluoride(PVDF, Aldrich Co.) 결합제를 균일하게 혼합하여 슬러리를 제작한 다음, 정극 집전체인 Al Foil(AL Foils Co., .20μm)에 도포한 후, 열풍순환식 건조기에서 100℃, 1시간 건조한 후, roll press기로 전극을 압착하여 제작하였다.

부극 제조는 부극 활물질인 MPCF 95wt%와 NMP 용매에 녹인 5wt%의 PVDF 결합제를 균일하게 혼합하여 슬러리를 제작한 다음, 부극 집전체인 전해동박(福田金屬, 10μm)에 도포한 후, 열풍순환식 건조기에서 120℃, 1시간 건조한 다음, roll press기로 전극을 압착하여 제작하였다.

2. 4. 전지 제조 및 충방전 측정

Li ion 2차전지용 부극으로써의 은 담지 흑연의 충방전 특성을 평가하기 위하여 Ag-MPCF/Li 전지를 구성하였으며, 부극 치수는 가로 30mm×세로 35mm이며, 대극으로는 Li foil(FMC)을 니켈 메시에 압착하여 사용하였다. 전극간 단락을 방지하기 위하여 격리판(Hoechst celense 2400)를 두었고, 전해액

으로는 1M LiClO₄/EC-DMC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. 또한 정극 활물질로 리튬코발트 산화물(LiCoO₂)을, 부극 활물질로 Ag-MPCF를 사용하여 원통형 Li ion 2차전지(18650형, 직경 18mm×높이 65mm)를 제작하여 충방전 특성을 평가하였으며, 전해액으로는 1M LiPF₆/EC-DEC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. 충방전 시험은 아르곤 분위기의 Glove Box(VAC, 6인용)내에서 실시하였고, 사용된 충방전기는 MACCOR Series 2000 충방전기이다. 각 전지의 전류 및 용량은 정극 및 부극 활물질 중량을 기준으로 (mAh/g)으로 표시 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 은 담지 흑연 분말의 구조 분석

그림 2은 은 담지 흑연 분말의 XRD 패턴으로, 은 결정에 의한 피크는 ●으로 표시하였다. XRD로부터 은은 금속 형태처럼 존재하고, 산화되어 있지는 않음을 알 수 있다.

그림 3은 은 담지 흑연 분말의 표면 형상을 관찰한 SEM 사진이며, 매우 미세한 은입자가 흑연 분말 표면에 담지되어 있음을 알 수 있으며, 은의 낮은 전기저항(1.59μΩ) 때문에, 전자전도체로써 Li ion의 흡장·탈리 반응의 향상을 기대할 수 있다.^[2-5]

3. 2. Ag-MPCF/Li 전지의 충방전 특성

은 담지 함량이 10wt%인 MPCF를 사용하여 Ag-MPCF/Li 전지를 구성하여, Li ion 2차전지용 부극으로써의 특성을 평가하였다.

그림 4는 0~1.0V 전위영역에서 정전류 25mA/g로 충방전할때의 초기 충방전 전압 곡선이다. Ag-MPCF/Li 전지의 경우 초기 개로전압(OCV)은 3.09V이며, 충전이 진행함에 따라 전지 전압은 0.2V 부근까지 급격히 감소하며, 이후 0.2V에서 0V까지 긴 전위평탄영역(potential plateau)이 나타난다. 역으로 방전 반응에서 0.2V까지 긴 전위평탄영역이 형성되며, 0.25V부터 전지 전압은 급격히 증가한다.

Ag-MPCF/Li 전지의 1 사이클때의 충전 및 방전 용량은 301.56mAh/g 및 277.92mAh/g로 충방전 효율은 92.16%인데 비하여, 무처리 전지의 경우 충전 용량은 303.62mAh/g, 방전용량은 271.51mAh/g로 충방전 효율은 89.42%이다. 1 사이클 이후에 충방전 효율은 99% 이상을 유지하게 된다. 일반적으로 초기 사이클에서 충방전 용량 차이를 비가역 용량(irreversible capacity)이라 부르며, 이것은 1 사이클 이후에는 관측되지 않는다. 비가역용량은 초기 충전

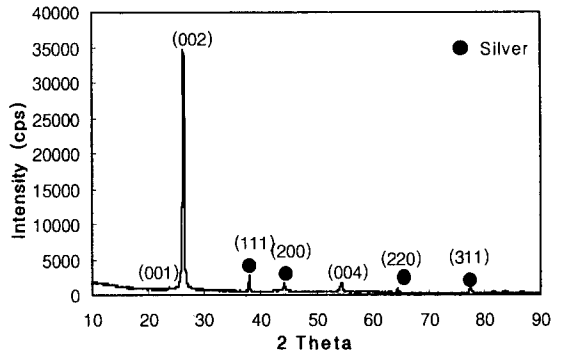


그림 2. 은 담지한 흑연 분말의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD pattern of Ag-deposited graphite powder

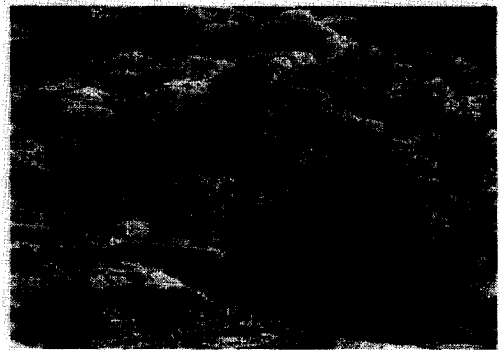


그림 3. 은 담지한 흑연 분말의 SEM 사진

Fig. 3. SEM Photographs of Ag-deposited graphite powder

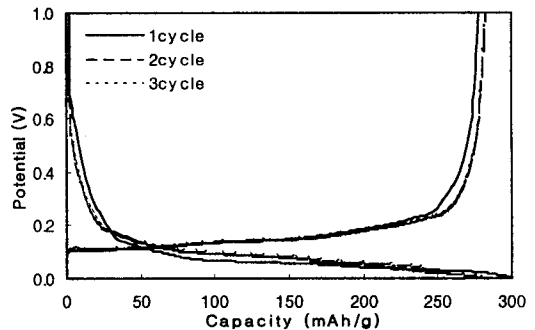
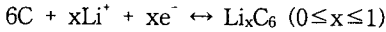


그림 4. Ag-MPCF/Li 전지의 초기 충방전 전압 곡선

Fig. 4. Initial Charge-discharge curve of Ag-MPCF/Li cell

동안에 흑연 표면에서 일부 전해액 성분의 분해 반응 및 초기 방전동안에 흑연내에 잔류하는 리튬 때문인 것으로 알려져 있다. 종종 충전동안에 전극 표면에서 전해액 분해로 기인한 고체전해질계면(Solid Electrolyte Interface)이 발생하여 비활성 영역을 생성시키는 바람직하지 않는 부반응이 형성하기 때문에, Li ion 2차전지에서 부극 활물질인 탄소재의 선택이 매우 중요하다.⁶⁻⁸⁾

그림 5는 Ag-MPCF/Li 전지의 충방전 전압을 탄소 전극내의 리튬 농도에 대하여 도시하여 나타내었다. 일반적으로 충전 반응에 의해 흑연은 다음 식과 같이 가역적으로 Li ion을 흡장하며, Li ion이 흡장함에 따라 전지 전압은 감소, x값은 증가하면서 상 조성이 변한다.



상온·상압하에서 흑연의 Li ion의 전기화학적 흡장량은 최대 372mAh/g(LiC₆에 해당)이며, 흑연과 같은 흡장기구만으로 Li ion이 흡장된다면 이 용량 이상의 흡장은 존재하지 않는다. 그림에서 Li ion의 흡장은 주로 0.2V 이하의 전위에서 발생하며, 다층의 전위평탄영역이 형성되며, 각 전위평탄영역은 stage 변화를 나타낸다. 0.19V(x=0.134) 이상의 전위에서는 리튬이 전체의 흑연층간에 매우 묽은 농도로 존재하는 단일상의 영역(dilute stage-1 phase)이 존재하는 것으로 추측된다. 0.19V 부근의 전위평탄영역은 단일상 영역으로부터 stage-4의 변화에 해당하며, 0.19V~0.10V(x=0.290) 영역은 stage-4에서 stage-3 및 stage-3에서 stage 2L의 변화를 나타낸다. 0.10V~0.077V(x=0.5) 영역은 stage 2L에서 stage-2로의 변화를 나타내며, 0.024V(x=0.736)까지는 stage-2에서 stage-1로의 변화를 나타낸다.⁸⁾

그림 6은 0~1.0V 전위영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전할때의 dQ/dV 곡선이다. 충전 곡선에서 Li ion의 흡장에 따른 stage no.간 평형 전위인 57mV, 87mV, 179mV를 관측할 수 있으며, 방전 곡선에서 110mV, 143mV, 230mV에서 피크가 존재하며, dQ/dV 곡선에서 이들 피크는 2종의 stage가 혼재하기 때문에 나타나는 것으로 생각된다.¹¹⁾

그림 7은 0~1.5V 전위영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전할 때, 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선이다. 초기 방전용량은 무처리한 전지가 높지만, 사이클이 경과함에 따라 수명 성능은 은 담지한 전지가 우수하다. 무처리 전지의 급격한 용량 감소는 부극에서 Li ion의 흡장·탈리 반응에 따른 체적 변화로 입자간 전기적 접촉 열화로 활물질층이 집전체로부터 이탈되기 때문인 것으로 생각된다.

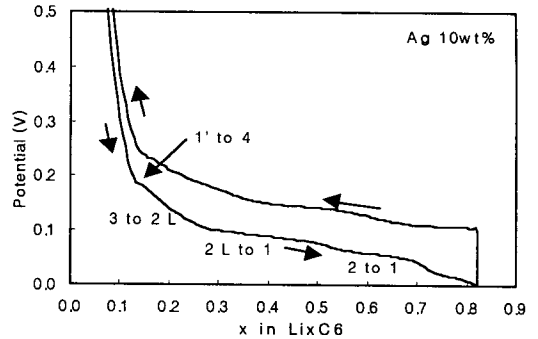


그림 5. Ag-MPCF/Li 전지의 전위 대 x in Li_xC₆ 곡선

Fig. 5. Potential vs. x in Li_xC₆ plot of Ag-MPCF/Li cell

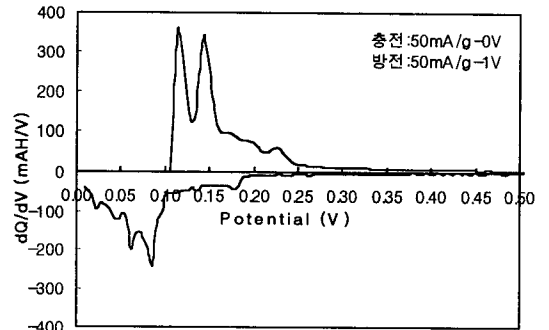


그림 6. Ag-MPCF/Li 전지의 dQ/dV 곡선

Fig. 6. dQ/dV plot of Ag-MPCF/Li cell

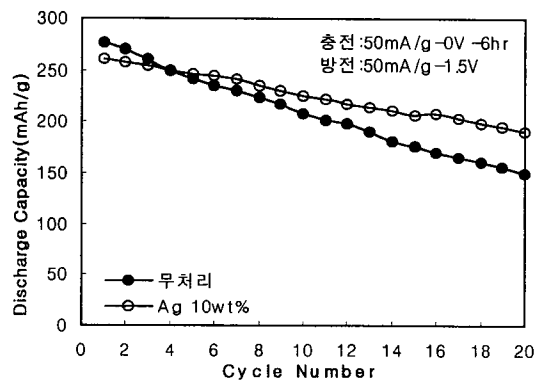


그림 7. MPCF/Li 전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선

Fig. 7. Discharge capacity vs. cycle number of MPCF/Li cell

그러나 은 담지 전지의 경우, 흑연 표면의 은 담지로 인하여 전기전도도가 증대하여 충방전 사이클에 따른 부극에서의 전기적 접촉 열화를 억제하여 Li ion의 흡장·탈리 반응을 향상시켜 수명 성능이 향상된 것으로 생각된다.^[2-5] 따라서 은 담지한 흑연 분말을 Li ion 2차전지용 부극 활물질로 사용할 경우, Li ion 2차전지의 충방전 사이클 수명 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3. 3. LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 특성

그림 8은 LiCoO₂/Ag-MPCF 전지의 초기 충방전 전압 곡선으로, 충전은 정전류 20mA/g- 충전시간 5.5시간이고, 방전은 정전류 20mA/g-방전 하한전압 2.7V로 설정하여 실시하였다. 1 사이클때 충전 초기의 급격한 전위 변화는 전해액 분해에 의한 비가역 반응때문이며, 이는 1사이클때의 충방전 효율이 2사이클 이후의 충방전 효율보다 낮은 원인이 된다.^[6] 초기 사이클의 충전용량은 1100mAh, 방전용량은 988mAh로 충방전 용량 차이는 약 112mAh로 전체 충전전기량의 10.08% 즉 충방전 효율은 89.92%이다. 충전 곡선에서 3.8~4.0V 부근의 전위평탄영역은 LiCoO₂로부터 Li ion이 탈리하여 흑연내로 흡장하는 반응을 나타내며, 역으로 방전 곡선에서 3.85~3.6V 부근의 전위평탄영역은 흑연으로부터 Li ion이 탈리하여 LiCoO₂내로 흡장하는 반응을 나타낸다. 초기 사이클의 평균 충전 전압은 3.732V, 방전 전압은 3.699V이며, 방전 전압은 3.6V에서 급격히 감소한다.

그림 9는 정전류 20mA/g로 2.5~4.25V 전위영역에서 충방전할 때의 dQ/dV 곡선이다. 충전 곡선에서 3.743V에서의 피크는 부극 활물질인 흑연내로 Li ion이 흡장함에 따라 단일상 영역(dilute stage-1 phase)에서 stage-4로의 변화를 나타내며, 3.828V에서의 피크는 정극 활물질인 LiCoO₂로부터 Li ion이 탈리하여 흑연내로 흡장할 때에 산화물에 존재하는 두 개의 상(pseudo-phase), 즉 리튬 함량이 높은 β-상과 리튬 함량이 낮은 α-상의 평형에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 4.13V에서의 피크는 육방정계형(hexagonal) 구조의 LiCoO₂가 단사정계형(mono-clinic)의 구조로 상전이(phase transition) 되는 과정을 나타낸다.^[9] 역으로 방전곡선에서 3.733V에서의 피크는 부극 활물질인 흑연으로부터 Li ion이 탈리하여 정극 활물질인 LiCoO₂로 흡장할 때의 반응을 나타낸 것이다.

은 담지 함량이 5wt%, 10wt%, 15wt%인 흑연 분말을 제조하여 이들을 부극 활물질로 사용하여 은 담지 함량에 따른 Li ion 2차전지의 수명 성능을

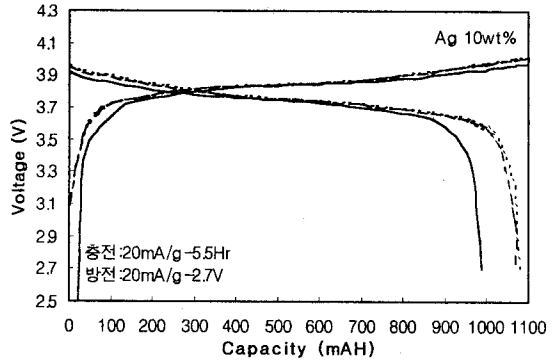


그림 8. LiCoO₂/Ag-MPCF 전지의 초기 충방전 전압 곡선

Fig. 8. Initial Charge-discharge curve of LiCoO₂/Ag-MPCF cell

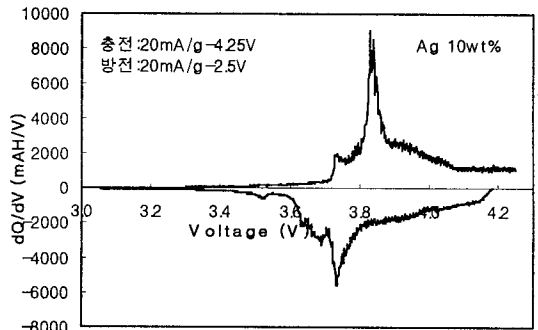


그림 9. LiCoO₂/Ag-MPCF 전지의 dQ/dV 곡선

Fig. 9. dQ/dV plot of LiCoO₂/Ag-MPCF cell

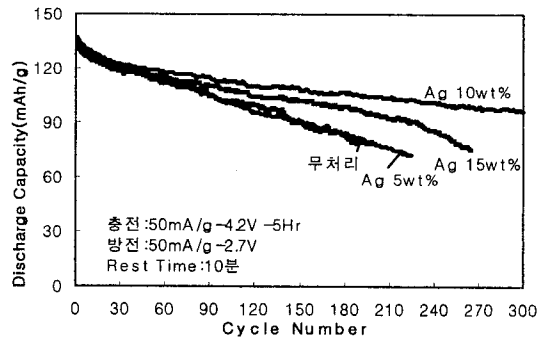


그림 10. LiCoO₂/MPCF 전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선

Fig. 10. Discharge capacity vs. cycle number of LiCoO₂/MPCF cell

평가하였다. 그림 10은 이들 Li ion 2차전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량 변화를 나타낸 곡선이다. 충방전 사이클 조건으로 충전은 정전류 50mA/g-충전 상한전압 4.2V-충전시간 5시간이고, 방전은 정전류 50mA/g-방전 하한전압 2.7V로 설정하였다. 그림에서 초기 방전용량은 Ag 5wt% 전지가 가장 크며, 충방전 사이클 경과에 따른 수명 성능은 Ag 10wt% 전지가 가장 우수하다. 이것은 흑연 표면의 은 담지에 의한 전기전도도 증대로 인하여 충방전 사이클에 따른 부극에서의 활물질과 집전체 및 활물질간의 전기적 접촉 열화를 억제하여, Li ion의 흡장·탈리반응을 촉진시켜 수명 성능이 향상한 것으로 생각된다.^[2-5] 그러나 Ag 15wt% 전지는 Ag 10wt% 전지보다 수명 성능이 열화하며, 이것은 부극 활물질중에 존재하는 은의 함량 증대로 인하여 상대적으로 정극 용량이 부극 용량보다 크게 되기 때문이다. 따라서 정/부극의 용량 불균일이 초래되어 충방전 사이클 경과에 따라 정극은 과충전 상태가 되고, 부극은 과방전 상태가 되어, 결국 충전시 부극 가장자리에 수지상 성장(dendritic growth)에 의한 리튬이 석출되고 방전시 dead lithium이 형성되어 사이클 경과에 따라 점차 전지 용량은 감소하기 때문인 것으로 생각된다.²⁾⁻⁴⁾

4. 결 론

본 연구에서 은 담지한 흑연 분말을 제조하여, 이를 Li ion 2차전지용 부극 활물질로 사용하여 각종 충방전 성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ag-MPCF/Li 전지의 초기 충/방전 용량은 301.6/277.9mAh/g로 충방전 효율은 92.16%이며, MPCF/Li 전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량은 초기에는 무처리한 경우가 높지만, 사이클의 경과에 따라 은 담지한 전지가 높다. 따라서 은 담지한 흑연 분말을 부극 활물질로 사용하여 Li ion 2차전지의 수명 성능을 향상 시킬 수 있을 것으로 생각된다.
- 2) LiCoO₂/Ag-MPCF 전지의 충전 곡선에서 3.8~4.0V에서 전위평탄영역이 형성되며, 방전곡선에서는 3.85~3.6V에서 전위평탄영역이 형성되며, 평균 방전전압은 3.699V이다. 초기 사이클의 충방전 효율은 89.92%이며, 이후의 충방전 효율은 98% 이상을 유지한다.
- 3) 은 담지한 흑연을 부극활물질로 사용하여 Li ion 2차전지의 수명 성능을 향상 시켰으며, 이것은

흑연 표면에 은 담지 처리로 인하여 전기 전도도가 증대하여, 충방전 사이클에 따른 부극에서의 활물질과 집전체 및 활물질간의 전기적 접촉 열화를 억제하여, Li ion의 흡장·탈리반응을 향상시켜 수명 성능이 향상한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 芳尾真辛, 小尺昭弘, 리튬-이온 二次電池-材料と応用, 日刊工業新聞社, pp.105-142, 1996.3.
2. H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K.Nishimura, "X-ray photoelectron spectroscopy analysis of lithium intercalation and alloying reactions on graphite electrodes", J.Power Sources, Vol.68, pp.208-211, 1997.
3. K. Nishimura, H. Honbo, S. Takeuchi, "Design and performance of 10WH rechargeable lithium batteries", J.Power Sources, Vol.68, pp.436-439, 1997.
4. Y. Muranaka, K. Nishimura, H. Honbo, "Performance of 10WH rechargeable lithium batteries using New Metal-carbon Composite Anodes", The international Electric Vehicle Symposium Proceedings, pp.682-687, 1996.
5. H. Honbo, K. Nishimura, H. Momose, "Properties of Ag-deposited graphite anodes for lithium batteries", 第38回 電池討論会, pp.225-226, 1997.
6. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, "Charge-Discharge Characteristics of Mesophase-Pitch-Based Carbon Fibers for Lithium Cells", J.Electrochem.Soc., Vol.140, No.2, pp.315-320, 1993.
7. Norio Takami, Asako Satoh, "Rechargeable Lithium ion cells using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes", J.Electrochem. Soc., Vol.142, No.8, pp.2564-2570, 1995.
8. G. Pistoia, Lithium Batteries(New Materials, Developments and Perspectives), Elsevier, pp. 1~47, 1994.
9. 변수일, "전이금속 산화물 정극에서의 리튬 인터칼레이션", 제 1회 리튬이차전지 강습회, pp.33~pp.44, 1997.5.
10. 김상필, 조정수, 박정후, 윤문수, "은담지한 흑연을 부극 활물질로 이용한 Li ion 2차전지의 전기화학적 특성 연구", 전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp.387-390, 1998.6.